

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

INDIUM GALLIUM NITRIDE SEMICONDUCTOR AND METHOD OF GROWING THE SAME

Patent Number: JP6196755
Publication date: 1994-07-15
Inventor(s): NAKAMURA SHUJI; others: 01
Applicant(s): NICHIA CHEM IND LTD
Requested Patent: ☐ JP6196755
Application Number: JP19930106554 19930507
Priority Number(s):
IPC Classification: H01L33/00; H01L21/205
EC Classification:
Equivalents: JP3203282B2

Abstract

PURPOSE: To improve a crystallizability and a quality of an indium gallium nitride (InGaN) semiconductor and obtain the practical InGaN, by doping Si or Ge into the InGaN semiconductor represented in a specific general expression and growing it.
CONSTITUTION: In a method of growing an indium gallium nitride compound semiconductor by a metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) method, a gas of a gallium source, a gas of an indium source, a gas of a nitrogen source and a gas of a silicon source or a germanium source are used as a material gas, and further a carrier gas of the material gas is used as a nitrogen, and the indium gallium nitride semiconductor represented in a general expression $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (where 0

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-196755

(43)公開日 平成6年(1994)7月15日

(51)IntCl⁴

H01L 33/00
21/205

識別記号

庁内整理番号

A 7376-4M

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6(全7頁)

(21)出願番号 特願平5-106554

(22)出願日 平成5年(1993)5月7日

(31)優先権主張番号 特願平4-200531

(32)優先日 平4(1992)7月3日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(31)優先権主張番号 特願平4-321183

(32)優先日 平4(1992)11月4日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72)発明者 中村 修二

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(72)発明者 向井 孝志

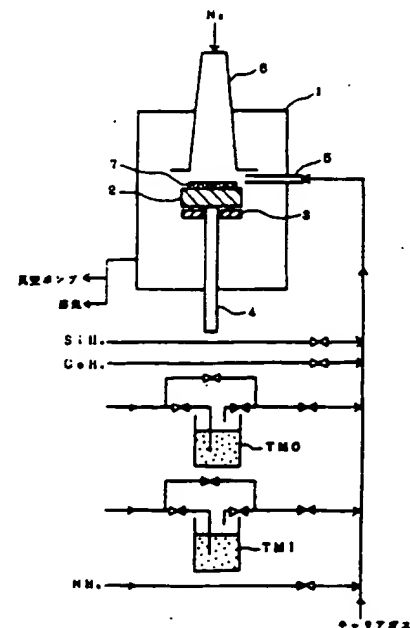
徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(54)【発明の名称】 窒化インジウムガリウム半導体およびその成長方法

(57)【要約】

【目的】 高品質で結晶性に優れた窒化インジウムガリウム半導体、およびその成長方法を提供する。

【構成】 原料ガスとしてガリウム源のガスと、インジウム源のガスと、窒素源のガスと、ケイ素源のガスまたはゲルマニウム源のガスとを用い、さらに前記原料ガスのキャリアガスを窒素として、600℃より高い成長温度で、窒化ガリウムまたは窒化ガリウムアルミニウムの上に、SiまたはGeをドーピングした一般式 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (但し x は $0 < x < 0.5$) で表される窒化インジウムガリウム半導体を成長させる。



R009877

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (但し x は $0 < x < 0.5$) で表される窒化インジウムガリウム半導体に Si または Ge がドーピングされていることを特徴とする窒化インジウムガリウム半導体。

【請求項2】 有機金属気相成長法による窒化インジウムガリウム化合物半導体の成長方法であって、原料ガスとしてガリウム源のガスと、インジウム源のガスと、窒素源のガスと、ケイ素源のガスまたはゲルマニウム源のガスとを用い、さらに前記原料ガスのキャリアガスを窒素として、 600°C より高い成長温度で、窒化ガリウム層の上に、 Si または Ge をドーピングした一般式 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (但し x は $0 < x < 0.5$) で表される窒化インジウムガリウム半導体を成長させることを特徴とする窒化インジウムガリウム半導体の成長方法。

【請求項3】 前記原料ガス中のガリウムに対するインジウムのモル比を 0.1 以上に調整することを特徴とする請求項2に記載の窒化インジウムガリウム半導体の成長方法。

【請求項4】 前記原料ガス中のケイ素のガリウムに対するモル比を $1 \times 10^{-6} \sim 0.05$ に調整することを特徴とする請求項2に記載の窒化インジウムガリウム半導体の成長方法。

【請求項5】 前記原料ガス中のゲルマニウムのガリウムに対するモル比を $1 \times 10^{-6} \sim 0.5$ に調整することを特徴とする請求項2に記載の窒化インジウムガリウム半導体の成長方法。

【請求項6】 前記窒化ガリウム層はそのガリウムの一部をアルミニウムで置換した窒化ガリウムアルミニウム層であることを特徴とする請求項2に記載の窒化インジウムガリウム半導体の成長方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は青色発光ダイオード、青色レーザーダイオード等に使用される窒化インジウムガリウム半導体およびその成長方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 青色ダイオード、青色レーザーダイオード等に使用される実用的な半導体材料として窒化ガリウム (GaN)、窒化インジウムガリウム (InGaN)、窒化ガリウムアルミニウム (GaAlN) 等の窒化ガリウム系化合物半導体が注目されており、その中でも InGaN はバンドギャップが $2\text{eV} \sim 3.4\text{eV}$ までであるため非常に有望視されている。

【0003】 従来、有機金属気相成長法 (以下MOCVD法という。) により InGaN を成長させる場合、成長温度 $500^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ の低温で、サファイア基板上に成長されていた。なぜなら、 InN の融点はおおよそ 500°C 、 GaN の融点はおおよそ 1000°C であるため、 600°C 以上の高温で InGaN を成長させると、 In

2

GaN 中の InN の分解圧がおおよそ 10 気圧以上となり、 InGaN がほとんど分解してしまい、形成されるものは Ga のメタルと In のメタルの堆積物のみになってしまうからである。従って、 InGaN を成長させようとする場合は成長温度を低温に保持しなければならなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 このような条件の下で成長された InGaN の結晶性は非常に悪く、例えば室温でフォトルミネッセンス測定を行っても、バンド間発光はほとんど見られず、深い準位からの発光がわずかに観測されるのみであり、青色発光が観測されたことはなかった。しかも、 X 線回折で InGaN のピークを検出しようとしてもほとんどピークは検出されず、その結晶性は、単結晶というよりも、アモルファス状結晶に近いのが実状であった。

【0005】 青色発光ダイオード、青色レーザーダイオード等の青色発光デバイスを実現するためには、高品質で、かつ優れた結晶性を有する InGaN の実現が強く望まれている。よって、本発明はこの問題を解決するべくなされたものであり、その目的とするところは、高品質で結晶性に優れた InGaN 、およびその成長方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 我々は InGaN をMOCVD法で成長するにあたり、原料ガスのキャリアガスとして窒素を用い、さらに従来のようにサファイアの上でなく GaN または GaAlN の上に成長させることにより、 600°C より高い温度でも、優れた結晶性で成長でき、しかも、特定の元素をドーピングしながら成長させることにより、その結晶性、特性が格段に向上することを新たに見だし本発明をなすに至った。

【0007】 即ち、本発明の成長方法は、MOCVD法による窒化インジウムガリウム化合物半導体の成長方法であって、原料ガスとしてガリウム源のガスと、インジウム源のガスと、窒素源のガスと、ケイ素源のガスまたはゲルマニウム源のガスとを用い、さらに前記原料ガスのキャリアガスを窒素として、 600°C より高い成長温度で、窒化ガリウム層の上に、 Si または Ge をドーピングした一般式 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (但し x は $0 < x < 0.5$) で表される窒化インジウムガリウム半導体を成長させることを特徴とする。

【0008】 MOCVD法による本発明の成長方法において、原料ガスには、例えば Ga 源としてトリメチルガリウム ($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$: TMG)、トリエチルガリウム ($\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$: TEG)、窒素源としてアンモニア (NH_3)、ヒドラジン (N_2H_4)、インジウム源としてトリメチルインジウム ($\text{In}(\text{CH}_3)_3$: TM I)、トリエチルインジウム ($\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$: TE I)、ケイ素源としてシラン (SiH_4)、ゲルマニウ

3

ム源としてゲルマン (GeH₄) 等を好ましく用いることができる。

【0009】さらに、前記原料ガスのキャリアガスとして窒素を使用することにより、600℃より高い成長温度でも、InGa_{1-x}N中のInNが分解して結晶格子中から出ていくのを抑制することができる。

【0010】成長中に供給する原料ガス中のインジウム源のガスのインジウムのモル比は、ガリウム1に対し、好ましくは0.1以上、さらに好ましくは1.0以上に調整する。インジウムのモル比が0.1より少ないと、InGa_{1-x}Nの混晶が得にくく、また結晶性が悪くなる傾向にある。なぜなら、本発明の成長方法は600℃より高い温度でInGa_{1-x}Nを成長させるため、多少なりともInNの分解が発生する。従ってInNがGa_{1-x}N結晶中に入りにくくなるため、好ましくその分解分よりもインジウムを多く供給することによって、InNをGa_{1-x}Nの結晶中に入れることができる。従って、インジウムのモル比は高温で成長するほど多くの方が好ましく、例えば、900℃前後の成長温度では、インジウムをガリウムの10~50倍程度供給することにより、X値を0.5未満とするIn_xGa_{1-x}Nを得ることができる。

【0011】成長温度は600℃より高い温度であればよく、好ましくは700℃以上、900℃以下の範囲に調整する。600℃以下であると、Ga_{1-x}Nの結晶が成長しにくい。InGa_{1-x}Nの結晶ができにくく、できたとしても従来のように結晶性の悪いInGa_{1-x}Nとなる。また、900℃より高い温度であるとInNが分解しやすくなるため、InGa_{1-x}NがGa_{1-x}Nになりやすい傾向にある。

【0012】供給するインジウムガスのモル比、成長温度は目的とするIn_xGa_{1-x}NのX値0<X<0.5の範囲において、適宜変更できる。例えばInを多くしようとすれば650℃前後の低温で成長させるか、または原料ガス中のInのモル比を多くすればよい。Gaを多くしようとするならば900℃前後の高温で成長させればよい。しかしながら、600℃より高い温度でX値を0.5以上とするIn_xGa_{1-x}Nを成長させることは非常に困難であり、またX値を0.5以上とするIn_xGa_{1-x}Nを発光ダイオード等の発光デバイスに使用した場合、その発光波長は黄色の領域にあり、青色、紫外として使用し得るものではないため、X値は0.5未満を限定理由とした。

【0013】

【作用】図2は、本発明の成長方法において、供給したSiと、得られたSiドープInGa_{1-x}Nのフォトルミネッセンス強度の関係を示す図である。これは、キャリアガスとして窒素を2リットル/分、原料ガスとしてTMGを2×10⁻⁶モル/分、TMIを20×10⁻⁶モル/分、NH₃を4リットル/分で供給し、さらにSiをドープするため、シランガスの供給量を変えて、Ga_{1-x}N層

4

上にSiをドープしたIn_{0.25}Ga_{0.75}Nを成長させ、成長後、得られたSiドープIn_{0.25}Ga_{0.75}N層に、10mWのHe-CDレーザーを照射し、その450nmにおけるフォトルミネッセンス強度を測定したものである。なお、この図は、Ga_{1-x}N層上に形成したSiをドープしないIn_{0.25}Ga_{0.75}N層のフォトルミネッセンス強度を1とした場合の相対強度で示している。このSiをドープしないIn_{0.25}Ga_{0.75}Nのフォトルミネッセンスのスペクトルを図4に示す。これとは別に、本発明のSiをドープしたIn_{0.25}Ga_{0.75}Nのフォトルミネッセンスのスペクトルを図5に示す。

【0014】図2に示すように、Siをドープするに従ってInGa_{1-x}Nのフォトルミネッセンス強度が飛躍的に増大する。原料ガス中のケイ素のモル比をガリウム1に対し、1×10⁻⁵~0.05の範囲に調整することにより、その強度はSiをドープしないものに比較して、5倍以上に達し、最大では60~70倍にも向上する。

【0015】図3も同じく、供給したGeと、得られたGeドープIn_{0.25}Ga_{0.75}Nのフォトルミネッセンス強度の関係を示す図である。これも、キャリアガスとして窒素を2リットル/分、原料ガスとしてTMGを2×10⁻⁶モル/分、TMIを20×10⁻⁶モル/分、NH₃を4リットル/分と先ほどと同条件で供給し、さらにGeをドープするためゲルマンガスの供給量を変えて、Ga_{1-x}N層上にGeをドープしたIn_{0.25}Ga_{0.75}Nを成長させ、成長後、得られたGeドープIn_{0.25}Ga_{0.75}N層の450nmにおけるフォトルミネッセンス強度を測定したものである。なお、この図も、Ga_{1-x}N層上に形成した何もドープしないIn_{0.25}Ga_{0.75}N層のフォトルミネッセンス強度を1とした場合の相対強度で示している。

【0016】図3も図2と同様に、Geをドープするに従ってInGa_{1-x}Nのフォトルミネッセンス強度が飛躍的に増大し、原料ガス中のゲルマニウムのモル比をガリウム1に対し、1×10⁻⁶~0.5に調整することにより、その強度はSiをドープしないものに比較して、5倍以上に達し、最大では、同じく60~70倍にも向上することが分かる。

【0017】以上のようにしてInGa_{1-x}Nを成長させることにより、InGa_{1-x}N中にSiまたはGeを10¹⁸/cm³~10²²/cm³でドープすることができる。フォトルミネッセンスの結果より、その最適値は10¹⁸~10²⁰/cm³である。

【0018】本発明の成長方法は、原料ガスのキャリアガスを窒素とすることにより、600℃より高い成長温度において、InGa_{1-x}Nの分解を抑制することができ、またInNが多少分解しても、原料ガス中のインジウムを多く供給することにより高品質なInGa_{1-x}Nを得ることができる。

【0019】さらに、従来ではサファイア基板の上にI

5

nGa_{0.9}N層を成長させていたが、サファイアとInGa_{0.9}Nとは格子定数不整がおおよそ15%以上もあるため、得られた結晶の結晶性が悪くなると考えられる。一方、本発明ではGa_{0.9}NまたはGaAlN層の上に成長させることにより、その格子定数不整を5%以下と小さくすることができるため、結晶性に優れたInGa_{0.9}Nを形成することができる。図4はGa_{0.9}N層の上に成長したInGa_{0.9}Nであるが、それを顕著に表しており、従来法では、InGa_{0.9}Nのフォトルミネッセンスのスペクトルは全く測定できなかったが、本発明では明らかに結晶性が向上しているために450nmの青色領域に発光ピークが現れている。また、本発明の成長方法において、このGa_{0.9}NのGaの一部をAlで置換してもよく、技術範囲内である。

【0020】さらにまた、Si、Geをドーピングすることにより、ドーピングしないものに比較して、フォトルミネッセンス強度を5〜70倍と飛躍的に増大させることができる。これは、Si、Geの効果によりさらに結晶性、品質が向上していることを顕著に示すものである。図5はそれを示す図であり、図4の1/50のレンジでスペクトルを測定したものであり、格段に発光強度が増大していることが分かる。

【0021】

【実施例】以下、図面を元に実施例で本発明の成長方法を詳説する。図1は本発明の成長方法に使用したMOCVD装置の主要部の構成を示す概略断面図であり、反応部の構造、およびその反応部と通じるガス系統図を示している。1は真空ポンプおよび排気装置と接続された反応容器、2は基板を載置するサセプター、3はサセプターを加熱するヒーター、4はサセプターを回転、上下移動させる制御軸、5は基板に向かって斜め、または水平に原料ガスを供給する石英ノズル、6は不活性ガスを基板に向かって垂直に供給することにより、原料ガスを基板面に押圧して、原料ガスを基板に接触させる作用のあるコニカル石英チューブ、7は基板である。TMG、TMI等の有機金属化合物ソースは微量のパブリックガスによって気化され、シラン、ゲルマン等のドーピングガスと共にメインガスであるキャリアガスによって反応容器内に供給される。

【0022】【実施例1】まず、よく洗浄したサファイア基板7をサセプター2にセットし、反応容器内を水素で十分置換する。

【0023】次に、石英ノズル5から水素を流しながらヒーター3で温度を1050℃まで上昇させ、20分間保持しサファイア基板7のクリーニングを行う。

【0024】続いて、温度を510℃まで下げ、石英ノズル5からアンモニア(NH₃) 4リットル/分と、キャリアガスとして水素を2リットル/分で流しながら、TMGを27×10⁻⁶モル/分流して1分間保持してGa_{0.9}Nバッファ層を約200オングストローム成長す

6

る。この間、コニカル石英チューブ7からは水素を10リットル/分と、窒素を10リットル/分で流し続け、サセプター2をゆっくりと回転させる。

【0025】バッファ層成長後、TMGのみ止めて、温度を1030℃まで上昇させる。温度が1030℃になったら、同じく水素をキャリアガスとしてTMGを54×10⁻⁶モル/分で流して30分間成長させ、Ga_{0.9}N層を2μm成長させる。

【0026】Ga_{0.9}N層成長後、温度を800℃にして、キャリアガスを窒素に切り替え、窒素を2リットル/分、TMGを2×10⁻⁶モル/分、TMIを20×10⁻⁶モル/分、シランガスを2×10⁻⁶モル/分、アンモニアを4リットル/分で流しながら、SiドーピングInGa_{0.9}N層を60分間成長させる。なお、この間、コニカル石英チューブ7から供給するガスも窒素のみとし、20リットル/分で流し続ける。

【0027】以上のようにして得られたInGa_{0.9}N層のX線ロックングカーブを取ると、In_{0.25}Ga_{0.75}Nの組成を示すところにピークを有しており、その半値幅は6分であった。この6分という値は従来報告されている中では最小値であり、本発明の方法によるInGa_{0.9}Nの結晶性が非常に優れていることを示している。また、SIMSにより、InGa_{0.9}N中のSiを測定したところ、2×10¹⁴/cm²であった。

【0028】【実施例2】Ga_{0.9}N層成長後、TMGを2×10⁻⁶モル/分、TMIを20×10⁻⁶モル/分、ゲルマンガスを2×10⁻⁶モル/分で流す他は実施例1と同様にして、GeドーピングInGa_{0.9}N層を成長させた。

【0029】得られたInGa_{0.9}N層にHe-Cdレーザを照射してそのフォトルミネッセンスを測定すると、450nmに発光ピークを有しており、X線ロックングカーブを測定すると、In_{0.25}Ga_{0.75}Nの組成を示すところにピークを有しており、その半値幅は同じく6分であった。また、InGa_{0.9}N中のGe濃度はおおよそ1×10¹⁹/cm³であった。

【0030】【実施例3】Ga_{0.9}N層成長後、TMIを2×10⁻⁶モル/分で流す他は実施例1と同様にして、SiドーピングInGa_{0.9}N層を成長させた。

【0031】得られたInGa_{0.9}N層のX線ロックングカーブを測定すると、In_{0.08}Ga_{0.92}Nの組成を示すところにピークを有しており、その半値幅は6分であった。またHe-Cdレーザを照射してそのフォトルミネッセンスを測定すると、390nmに強い紫色のInGa_{0.9}Nのバンド間発光が見られた。

【0032】【実施例4】実施例1のバッファ層成長後、TMGのみ止めて、温度を1030℃まで上昇させる。温度が1030℃になったら、同じく水素をキャリアガスとしてTMGを54×10⁻⁶モル/分、TMAを6×10⁻⁶モル/分で流して30分間成長させ、Ga_{0.9}Al_{0.1}N層を2μm成長させる他は実施例1と同様に

7

してGa0.9Al0.1N層の上にSiドープInGa_{0.49}N層を成長させた。その結果、得られたInGa_{0.49}N層のX線ロックアップカーブは、同じくIn0.25Ga0.75Nの組成を示すところにピークを有しており、その半値幅は6分であった。またSi濃度も $2 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ と同一であった。

[0033]

【発明の効果】本発明の成長方法によると、従来では不可能であったInGa_{0.49}N層の単結晶を成長させることができ、またSi、Geをドープして成長させることにより、その結晶性、品質をさらに向上させることができる。従って本発明により実用的なInGa_{0.49}Nが得られるため、将来開発される青色発光デバイスに積層される半導体材料をダブルヘテロ構造にでき、青色レーザーダイオードが実現可能となり、その産業上の利用価値は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の成長方法の一実施例に使用したMO

8

CVD装置の主要部の構成を示す概略断面図。

【図2】 本発明の成長方法による、供給したSiと、得られたSiドープInGa_{0.49}Nのフォトルミネッセンス強度の関係を示す図。

【図3】 本発明の成長方法による、供給したGeと、得られたGeドープInGa_{0.49}Nのフォトルミネッセンス強度の関係を示す図。

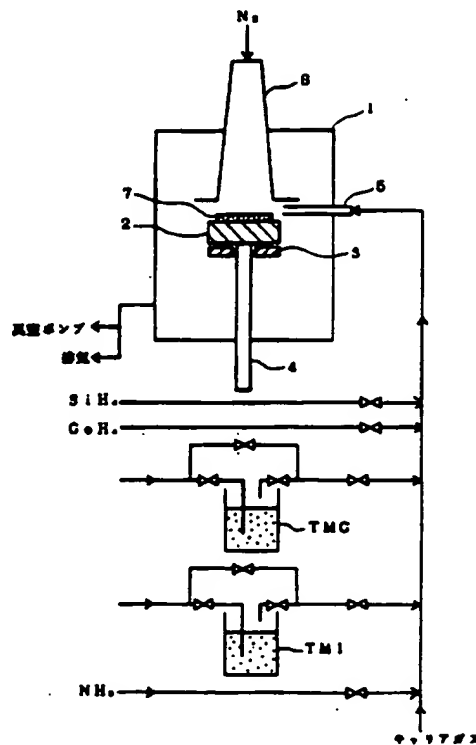
【図4】 本発明の一実施例の工程で得られるInGa_{0.49}Nのフォトルミネッセンス測定によるスペクトルを示す図。

【図5】 本発明の一実施例によるInGa_{0.49}Nのフォトルミネッセンス測定によるスペクトルを示す図。

【符号の説明】

- | | |
|-------------|------------------|
| 1.....反応容器 | 2.....サセプター |
| 3.....ヒーター | 4.....制御箱 |
| 5.....石英ノズル | 6.....コニカル石英チューブ |
| 7.....基板 | 8.....基板 |

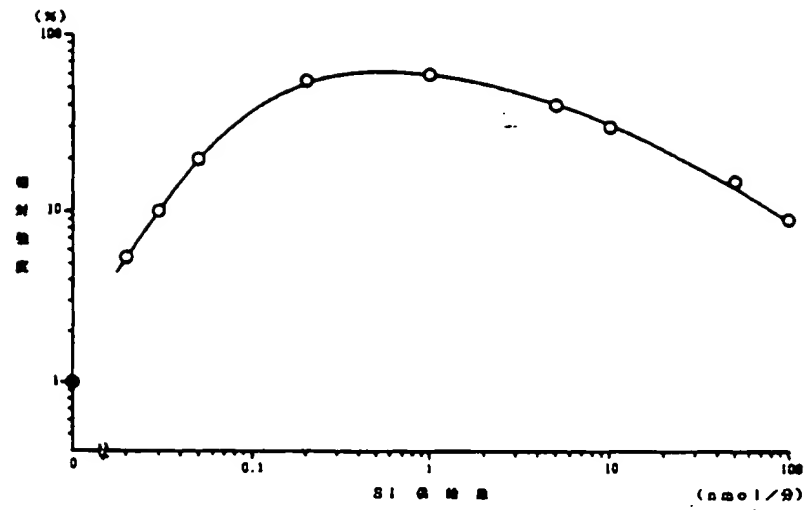
【図1】



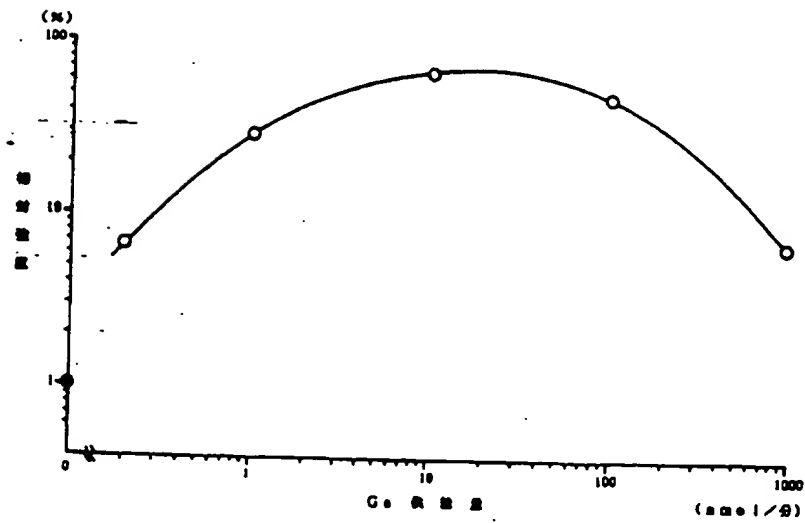
(6)

特開平6-196755

〔圖2〕



〔圖3〕

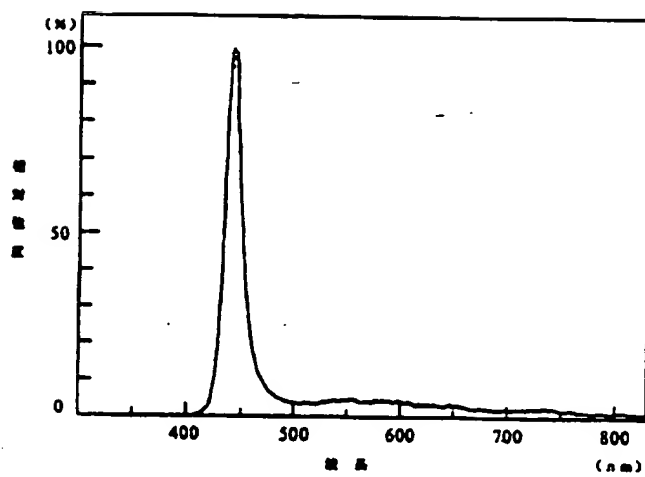


R009882

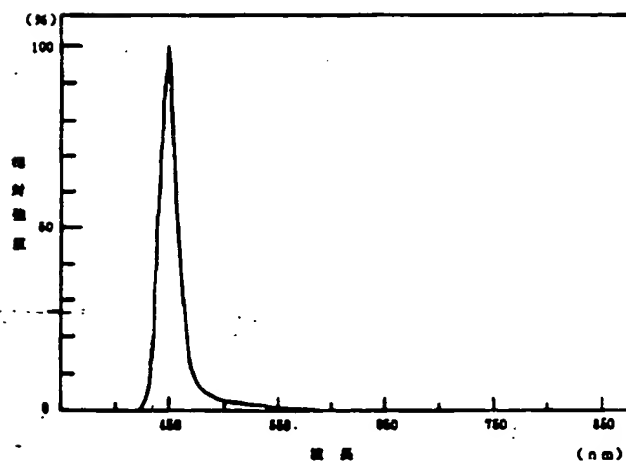
(7)

特開平6-196755

〔図4〕



〔図5〕



R009883